

ROOM-TEMPERATURE-CURABLE COMPOSITION

Patent number: JP11193343
Publication date: 1999-07-21
Inventor: HAYASHI SATOSHI
Applicant: SEKISUI CHEMICAL CO LTD
Classification:
- international: C08K5/17; C08K5/56; C08L71/00; C08K5/00;
C08L71/00; (IPC1-7): C08L71/00; C08K5/17; C08K5/56
- european:
Application number: JP19980236954 19980824
Priority number(s): JP19980236954 19980824; JP19970228017 19970825;
JP19970305564 19971107

Report a data error here

Abstract of JP11193343

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a room-temperature-curable composition which can give a cured product having a surface being stained little even after a long term without using any surface protecting agent and is suited for obtaining a cured product such as a sealing material exhibiting excellent properties. **SOLUTION:** This composition contains 100 pts.wt. polyether polymer having a main chain consisting essentially of a polyether having a crosslinkable hydrolyzable silyl group at least one terminal and having a number-average molecular weight of 4,000-30,000; 0.1-20 pts.wt. amine compound having at least two amino groups in the molecule and having a melting point of 10-200 deg.C or polyglycerol fatty acid ester having a degree of polymerization of 2-5; and a silanol condensation catalyst.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-193343

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月21日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I
C 0 8 L 71/00		C 0 8 L 71/00
C 0 8 K 5/17		C 0 8 K 5/17
5/56		5/56

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願平10-236954	(71) 出願人	000002174 積水化学工業株式会社 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
(22) 出願日	平成10年(1998) 8月24日	(72) 発明者	林 聡史 大阪府堺市築港新町3-5-1 積水化学 工業株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平9-228017		
(32) 優先日	平9(1997) 8月25日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願平9-305564		
(32) 優先日	平9(1997)11月7日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 室温硬化性組成物

(57) 【要約】

【課題】 表面保護剤を用いることなく、硬化物表面に経時的な汚染を発生することが少なく、且つ、硬化後は優れた物性を発揮するシーリング材等を得るに適する室温硬化性組成物を提供する。

【解決手段】 主鎖が本質的にポリエーテルであって、少なくとも一つの末端に架橋可能な加水分解性シリル基を有し、数平均分子量が4000~30000であるポリエーテル系重合体100重量部に対し、一分子中に2個以上のアミノ基を有し、融点が10~200℃であるアミン化合物又は重合度が2~5であるポリグリセリンの脂肪酸エステル0.1~20重量部及びシラノール縮合触媒が含有されてなる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 主鎖が本質的にポリエーテルであって、少なくとも一つの末端に架橋可能な加水分解性シリル基を有し、数平均分子量が4000～30000であるポリエーテル系重合体100重量部に対し、一分子中に2個以上のアミノ基を有し、融点が10～200℃であるアミン化合物0.1～20重量部及びシラノール縮合触媒が含有されてなることを特徴とする室温硬化性組成物。

【請求項2】 主鎖が本質的にポリエーテルであって、少なくとも一つの末端に架橋可能な加水分解性シリル基を有し、数平均分子量が4000～30000であるポリエーテル系重合体100重量部に対し、重合度が2～5であるポリグリセリンの脂肪酸エステル0.1～20重量部及びシラノール縮合触媒が含有されてなることを特徴とする室温硬化性組成物。

【請求項3】 主鎖が本質的にポリエーテルであって、少なくとも一つの末端に架橋可能な加水分解性シリル基を有し、数平均分子量が4000～30000であるポリエーテル系重合体100重量部に対し、融点が10～200℃である非イオン性界面活性剤0.1～20重量部及びシラノール縮合触媒が含有されてなることを特徴とする室温硬化性組成物。

【請求項4】 主鎖が本質的にポリエーテルであって、少なくとも一つの末端に架橋可能な加水分解性シリル基を有し、数平均分子量が4000～30000であるポリエーテル系重合体と、主鎖が本質的に(メタ)アクリル酸エステル共重合体であって、架橋可能な加水分解性シリル基を少なくとも1つ有し、数平均分子量が6000～30000である(メタ)アクリル酸エステル系重合体との合計量100重量部に対して、融点が10～200℃である非イオン性界面活性剤0.1～20重量部及びシラノール縮合触媒が含有されてなることを特徴とする室温硬化性組成物。

【請求項5】 主鎖が本質的にポリエーテルであって、少なくとも一つの末端に架橋可能な加水分解性シリル基を有し、数平均分子量が4000～30000であるポリエーテル系重合体100重量部に対し、融点が10～200℃である非イオン性界面活性剤0.1～20重量部、平均粒径10～80μmの充填剤2～30重量部及びシラノール縮合触媒が含有されてなることを特徴とする室温硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、主としてシーリング材等として好適な室温硬化性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来より、大気中の湿気と反応して硬化し、エラストマー化する重合体がシーリング材や接着剤等(以下、単に「シーリング材等」と記す)として広く

用いられている。このような湿気硬化型重合体を用いたシーリング材として、例えば、特公昭61-18582号公報では、「特定の一般式で示されるシリルエーテル基を少なくとも1つの末端に有し、主鎖が本質的にプロピレンオキッド重合体であり、分子量が6300～15000である新規なポリエーテルを有効成分として含有する室温硬化性密封剤(シーリング材)組成物」が提案されている。

【0003】しかし、上記提案にあるようなポリエーテルを主成分とするシーリング材等には、例えば建物外壁の目地等に用いた場合、時間経過(経時)とともに、その表面が粉塵や排気ガス等により汚染され、見苦しくなるという外観上の大きな問題点がある。

【0004】上記問題点に対応するため、例えば、特公昭60-8024号公報では、「重合体1分子当たり少なくとも1つの加水分解性珪素基を有する分子量300～15000の有機重合体100重量部に対し、分子量が300～15000のポリエステル、ポリエーテル、ポリスチレン、ポリ-α-メチルスチレン、ポリブタジエン、アルキド樹脂、ポリクロロブレン及びブタジエン-アクリロニトリル共重合体からなる群から選ばれる高分子可塑剤1～150重量部を含有する硬化性組成物」が提案されている。

【0005】しかし、通常の低分子可塑剤の代わりに高分子可塑剤を含有させた上記提案による硬化性組成物も、沈降分離やスランプ(垂れ)等の防止効果はあるものの、十分な汚染防止効果を有するものではなく、結局、シーリング材等の表面の経時による汚染を防止するために、シーリング材等の表面にコーティング剤や塗料等の表面保護剤を塗工して、シーリング材等の表面を保護する方法が採られることが多い。

【0006】ところが、上記表面保護剤を塗工する方法の場合、作業工程が煩雑になると共に、コスト高ともなり、前記シーリング材等の表面に経時的な汚染が発生するという問題点を抜本的に解決するものではない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記従来の問題点を解決するため、表面保護剤を用いることなく、硬化物表面に経時的な汚染を発生することが少なく、且つ、硬化後は優れた物性を発揮するシーリング材等を得るに適する室温硬化性組成物を提供することを課題とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】 請求項1に記載の発明(以下、「第1発明」と記す)の室温硬化性組成物は、主鎖が本質的にポリエーテルであって、少なくとも一つの末端に架橋可能な加水分解性シリル基を有し、数平均分子量が4000～30000であるポリエーテル系重合体100重量部に対し、一分子中に2個以上のアミノ基を有し、融点が10～200℃であるアミン化合物

0.1~20重量部及びシラノール縮合触媒が含有されてなることを特徴とする。

【0009】第1発明の室温硬化性組成物は、上述したポリエーテル系重合体100重量部に対し、一分子中に2個以上のアミノ基を有し、融点が10~200℃、好ましくは20~140℃、であるアミン化合物(以下、単に「アミン化合物」と記す)0.1~20重量部及びシラノール縮合触媒が含有されてなる。

【0010】上記アミン化合物の有するアミノ基の数が一分子中に2個未満であると、得られる室温硬化性組成物中の残存アミノ基の数が減少して親水性が低下し、シーリング材等の表面汚染防止効果が不十分となることがある。

【0011】又、上記アミン化合物の融点が10℃未満であると、シーリング材等の硬化物の表面にブリードアウトし易くなって、シーリング材等の表面汚染や被着体に対する汚染等を惹起し易くなることがあり、逆に、上記アミン化合物の融点が200℃を超えると、ポリエーテル系重合体との混合が困難となり、高温加熱による溶解や多量の有機溶剤による溶解等の混合法をとる必要が生じ、プロセス面や性能面等で好ましくない。

【0012】上記一分子中に2個以上のアミノ基を有し、融点が10~200℃であるアミン化合物の具体例としては、特に限定されるものではないが、例えば、 $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_7\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ (融点48℃)やm-フェニレンジアミン(融点63℃)等が挙げられ、好適に用いられる。上記アミン化合物は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

【0013】ポリエーテル系重合体100重量部に対する上記アミン化合物の含有量が0.1重量部未満であると、得られる室温硬化性組成物の親水性が低下して、シーリング材等の表面汚染防止効果を十分に得られないことがあり、逆に、ポリエーテル系重合体100重量部に対する上記アミン化合物の含有量が20重量部を超えると、含有量相応の効果が期待出来ないにもかかわらず、シーリング材等の物性に悪影響を及ぼす恐れがある。

【0014】又、請求項2に記載の発明(以下、「第2発明」と記す)の室温硬化性組成物は、主鎖が本質的にポリエーテルであって、少なくとも一つの末端に架橋可能な加水分解性シリル基を有し、数平均分子量が4000~30000であるポリエーテル系重合体100重量部に対し、重合度が2~5であるポリグリセリンの脂肪酸エステル0.1~20重量部及びシラノール縮合触媒が含有されてなることを特徴とする。

【0015】第2発明の室温硬化性組成物は、前述したポリエーテル系重合体100重量部に対し、重合度が2~5であるポリグリセリンの脂肪酸エステル(以下、単に「脂肪酸エステル」と記す)0.1~20重量部及びシラノール縮合触媒が含有されてなる。

【0016】上記脂肪酸エステルに用いられるポリグリ

セリンの重合度が6を超えると、コスト高になるにもかかわらずコストに見合った表面汚染防止効果が得られず、実用性に乏しい。

【0017】又、上記重合度が2~5であるポリグリセリンは、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

【0018】上記脂肪酸エステルに用いられる脂肪酸としては、特に限定されるものではないが、例えば、炭素数10~20の飽和もしくは不飽和脂肪酸が挙げられ、好適に用いられる。

【0019】上記脂肪酸の炭素数が10未満であると、得られる脂肪酸エステルのポリエーテル系重合体との相溶性が乏しくなることがあり、逆に、脂肪酸の炭素数が20を超えると、得られる室温硬化性組成物を用いたシーリング材等の表面の液状物質分が増加して、却って表面が汚染され易くなることがある。

【0020】上記炭素数が10~20の脂肪酸の具体例としては、特に限定されるものではないが、例えば、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキシン酸等の飽和脂肪酸やオレイン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、ステアロール酸等の不飽和脂肪酸等が挙げられ、好適に用いられる。上記脂肪酸は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

【0021】重合度が2~5であるポリグリセリンと脂肪酸とから得られる脂肪酸エステルのエステル化度は、特に限定されるものではないが、モノエステルもしくはジエステルであることが好ましい。

【0022】脂肪酸エステルのエステル化度がトリエステル以上であると、得られる室温硬化性組成物中の残存水酸基の数が減少して親水性が低下し、シーリング材等の表面汚染防止効果が不十分となることがある。

【0023】重合度が2~5であるポリグリセリンの脂肪酸エステルの具体例としては、特に限定されるものではないが、例えば、ジグリセリンラウレート、ジグリセリンステアレート、ジグリセリンオレート、ジグリセリンカプリレート、ジグリセリンモノラウレート、ジグリセリンモノステアレート、ジグリセリンモノオレート、テトラグリセリンステアレート、テトラグリセリンオレート等が挙げられ、好適に用いられる。上記脂肪酸エステルは、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

【0024】ポリエーテル系重合体100重量部に対する上記脂肪酸エステルの含有量が0.1重量部未満であると、得られる室温硬化性組成物の親水性が低下して、シーリング材等の表面汚染防止効果を十分に得られないことがあり、逆に、ポリエーテル系重合体100重量部に対する脂肪酸エステルの含有量が20重量部を超えると、添加量相応の効果が期待出来ないにもかかわらず、シーリング材等の物性に悪影響を及ぼす恐れがある。

【0025】又、請求項3に記載の発明(以下、「第3発明」と記す)の室温硬化性組成物は、主鎖が本質的にポリエーテルであって、少なくとも一つの末端に架橋可能な加水分解性シリル基を有し、数平均分子量が4000～30000であるポリエーテル系重合体100重量部に対し、融点が10～200℃である非イオン性界面活性剤0.1～20重量部及びシラノール縮合触媒が含有されてなることを特徴とする。第3発明の室温硬化性組成物は、前述したポリエーテル系重合体100重量部に対し、融点が10～200℃である非イオン性界面活性剤(以下、単に「非イオン性界面活性剤」と記す)0.1～20重量部及びシラノール縮合触媒が含有されてなる。

【0026】上記非イオン性界面活性剤の融点は、低くなると硬化物表面への染み出しが激しくなって基材、塗膜を汚染すると共に、長期的に防汚性を保持することが困難となり、高くなると上記ポリエーテル系重合体と混合しにくくなり、且つ、高温での溶融又は多量の溶剤が必要となるため10～200℃に限定され、好ましくは、20～140℃である。

【0027】上記融点が10～200℃の非イオン性界面活性剤としては、例えば、ソルビタンステアレート(融点:60℃)、ソルビタンパルミテート(融点:55℃)等のソルビタン脂肪酸エステル系界面活性剤;グリセリンモノステアレート(融点:65℃)、ジグリセリンステアレート(融点:70℃)等のグリセリン脂肪酸エステル系界面活性剤;ポリオキシエチレンアルキルアミン(融点:30℃)などの非イオン性界面活性剤が挙げられる。上記非イオン性界面活性剤は、単独で用いられてもよいし、2種以上併用されてもよい。

【0028】更に、第4発明の室温硬化性組成物(以下、「第4発明」という)は、前述したポリエーテル系重合体と、主鎖が本質的に(メタ)アクリル酸エステル共重合体であって、架橋可能な加水分解性のシリル基を少なくとも1つ有し、数平均分子量が6000～30000である(メタ)アクリル酸エステル系重合体との合計量100重量部に対して、融点が10～200℃である非イオン性界面活性剤0.1～20重量部が含有されてなる。

【0029】上記主鎖が本質的に(メタ)アクリル酸エステル共重合体であって、架橋可能な加水分解性のシリル基を少なくとも1つ有する重合体(以下、「(メタ)アクリル酸エステル系重合体」という)としては、例えば次の(1)～(4)の方法により得られる重合体である。

(1)アリル基を有する(メタ)アクリル酸エステル系共重合体をVⅠⅠ族遷移金属の存在下で、下記一般式(1)で表される水素化珪素化合物と反応させる方法(特開昭54-36395号公報)。

【化1】



(式中、Xはハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基又はケトキシメート基を示し、Rは1価炭化水素基又はハロゲン化1価炭化水素基を示し、nは0、1又は2の整数を示す)

(2)(メタ)アクリル酸エステルをアルコキシシリル基を含有する(メタ)アクリル酸エステル、及びメルカプト基を含有する連鎖移動剤の存在下で共重合させる方法(特開昭57-179210号公報)。

(3)(メタ)アクリル酸エステルを2官能ラジカル重合体化合物及び連鎖移動剤としてアルコキシシリル基を含有するメルカプタンの存在下で共重合させる方法(特開昭59-782220号公報)。

(4)(メタ)アクリル酸エステルを重合開始剤としてアルコキシシリル基を含有するアゾビスニトリル化合物を使用して重合させる方法(特開昭60-23405号公報)。

【0030】なお、ここでいう(メタ)アクリル酸エステルとは、アクリル酸アルキルエステル又は、メタアクリル酸アルキルエステルのことである。

【0031】上記(メタ)アクリル酸エステル系重合体の中でも、アルキル基の炭素数1～12のアルキル酸アルキルエステル及びアルキル基の炭素数が1～14のメタアクリル酸アルキルエステルから主鎖が構成される重合体を主成分とする重合体が好ましい。また、架橋可能な加水分解性のシリル基としては、メトキシシリル基及びエトキシシリル基等のアルコキシシリル基が、反応後有害な副生成物を生成しないので好ましい。(メタ)アクリル酸エステル系重合体の数平均分子量としては、6000～30000に限定される。数平均分子量が6000未満であると硬化物のタック性(べたつき)が大きくなりすぎ、数平均分子量が30000を越えるとポリエーテル系重合体との相溶性が低下し耐候性の向上効果が充分でなくなる。

【0032】ポリエーテル系重合体と(メタ)アクリル酸エステル系重合体との混合割合としては、ポリエーテル系重合体100重量部に対して(メタ)アクリル酸エステル系重合体を0.1～100重量部混合する割合が好ましい。重合体(B)が0.1重量部に満たないと、耐候性向上の効果が小さくなり、100重量部を越えると、硬化性及び硬化物の伸びが低くなる。より好ましくは、0.5～80重量部である。

【0033】第1発明ないし第4発明の室温硬化性組成物には、上述した必須成分以外に、本発明の課題達成を阻害しない範囲で必要に応じて、室温硬化性組成物の硬化物表面を艶消しするための艶消剤の1種もしくは2種以上が含有されていても良い。上記艶消剤としては、特に限定されるものではないが、例えば、ガラスビーズ、

シリカビーズ、アルミナビーズ、カーボンビーズ、スチレンビーズ、フェノールビーズ、アクリルビーズ、多孔質シリカ、シラスバルーン、ガラスバルーン、シリカバルーン、塩化ビニルデンバルーン、アクリルバルーン等の平均粒子径10～80 μm程度の有機もしくは無機艶消剤が挙げられ、これらの1種もしくは2種以上が好適に用いられるが、中でも室温硬化性組成物の硬化物の伸張性を低下させることの少ないガラスバルーンがより好適に用いられる。

【0034】請求項5に記載の発明(以下、「第5発明」という)の室温硬化性組成物は、主鎖が本質的にポリエーテルであって、少なくとも一つの末端に架橋可能な加水分解性シリル基を有し、数平均分子量が4000～30000であるポリエーテル系重合体100重量部に対し、融点が10～200℃である非イオン性界面活性剤0.1～20重量部及び平均粒径10～80 μmの艶消剤2～30重量部が含有されてなる。

【0035】上記艶消剤としては、特に限定されるものではないが、例えば、ガラスビーズ、シリカビーズ、アルミナビーズ、カーボンビーズ、スチレンビーズ、フェノールビーズ、アクリルビーズ、多孔質シリカ、シラスバルーン、ガラスバルーン、シリカバルーン、塩化ビニルデンバルーン、アクリルバルーン等の平均粒子径10～80 μm程度の有機もしくは無機艶消剤が挙げられ、これらの1種もしくは2種以上が好適に用いられるが、中でも室温硬化性組成物の硬化物の伸張性を低下させることの少ないガラスバルーンがより好適に用いられる。

【0036】上記平均粒径は、10 μm～80 μmでなければならない。平均粒径が10 μm未満であると十分な艶消し効果が得られず、平均粒径が80 μmを越えると室温硬化性組成物が硬化した後の伸びが小さくなる。ポリエーテル系重合体100重量部に対し、艶消剤を2～30重量部含有されてなければならない。艶消剤が2重量部に満たないと、十分な艶消し効果が得られず、30重量部を越えると室温硬化性組成物が硬化した後の伸びが小さくなる。

【0037】第1発明ないし第5発明による室温硬化性組成物は、主鎖が本質的にポリエーテルであって、少なくとも一つの末端に架橋可能な加水分解性シリル基を有し、数平均分子量が4000～30000であるポリエーテル系重合体(以下、単に「ポリエーテル系重合体」と記す)を含有する。なお、第1発明ないし第3発明及び第5発明による室温硬化性組成物では、ポリエーテル系重合体が主成分を構成する。

【0038】第1発明ないし第5発明のポリエーテル系重合体とは、特に限定されるものではないが、例えば、末端にアリル基を有するポリオキシアルキレンを、VI族遷移金属の存在下で、下記一般式(2)で表される水素化珪素化合物と反応させることによって得られる重合体である。

【0039】

【化2】



(式中、Xはハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基又はケトキシメート基を示し、Rは1価炭化水素基又はハロゲン化1価炭化水素基を示し、nは0、1又は2の整数を示す)

【0040】上記ポリエーテル系重合体の主鎖を構成するポリオキシアルキレンとしては、特に限定されるものではないが、例えば、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレン等が挙げられ、これらの1種もしくは2種以上が好適に用いられる。中でも、得られる室温硬化性組成物をシーリング材等として用いる時の弾性や耐水性等に優れるポリオキシプロピレンがより好適に用いられる。

【0041】上記ポリエーテル系重合体の少なくとも一つの末端に含有される架橋可能な加水分解性シリル基としては、特に限定されるものではないが、例えば、メトキシシリル基やエトキシシリル基等のアルコキシシリル基が挙げられ、これらは硬化反応時に有害な副生成物を生成しないので、好適に用いられる。

【0042】又、上記ポリエーテル系重合体は、その数平均分子量が4000～30000であることが必要である。数平均分子量が4000未満であると、得られる室温硬化性組成物の硬化物の伸張性が不十分となり、逆に30000を超えると、ポリエーテル系重合体の粘度が高くなり過ぎて、取扱い作業性が悪くなる。

【0043】尚、上記ポリエーテル系重合体は、数平均分子量が10000～30000であり、且つ、分子量分布(Mw/Mn)が1.6以下であるものが、ポリエーテル系重合体の取扱い作業性が良好であり、且つ、得られる室温硬化性組成物の硬化物の伸張性も優れるので好ましい。

【0044】上記ポリエーテル系重合体の具体例としては、特に限定されるものではないが、例えば、鐘淵化学工業社製の商品名「MSポリマー」シリーズや商品名「サイリル」シリーズ、旭硝子社製の商品名「エクセスター」シリーズ等が挙げられ、好適に用いられる。上記ポリエーテル系重合体は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

【0045】上記各種ポリエーテル系重合体の中でも、少なくとも一つの末端にアリル基を含んだ架橋可能な加水分解性シリル基を有するポリエーテル系重合体を単独もしくは他のポリエーテル系重合体と併用して用いることにより、得られる室温硬化性組成物の耐候性が向上するため、シーリング材等の硬化物の表面にクラックが発生し難くなり、クラック発生に伴う表面汚染や外観不良等を防止することが可能となる。又、室温硬化性組成

物の硬化物表面の残留タックが減少するため、汚染物質が付着し難くなり、シーリング材等の表面の経時的な汚染を一段と抑制することが可能となる。

【0046】第1発明ないし第5発明による室温硬化性組成物に含有されるシラノール縮合触媒としては、特に限定されるものではないが、例えば、テトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート等のチタン酸エステル類；ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジマレエート、ジブチル錫ジアセテート、オクチル酸錫、ナフテン酸錫等の錫カルボン酸塩類；ジブチル錫オキサライドとフタル酸エステルとの反応生成物；ジブチル錫ジアセチルアセトナート；アルミニウムトリシアセチルアセトナート、アルミニウムトリスエチルアセトアセテート、ジイソプロポキシアルミニウムエチルアセトアセテート等の有機アルミニウム化合物類；ジルコニウムテトラアセチルアセトナート、チタンテトラアセチルアセトナート等のキレート化合物類；オクチル酸鉛等のシラノール縮合触媒として従来公知の酸性触媒もしくは塩基性触媒などが挙げられ、好適に用いられる。

【0047】上記シラノール縮合触媒は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。ポリエーテル系重合体に対する上記シラノール縮合触媒の含有量は、特に限定されるものではないが、ポリエーテル系重合体100重量部に対し、シラノール縮合触媒0.1～5重量部であることが好ましく、より好ましくは0.5～3重量部である。

【0048】ポリエーテル系重合体100重量部に対するシラノール縮合触媒の含有量が0.1重量部未満であると、十分な硬化促進効果を得られないことがあり、逆に、ポリエーテル系重合体100重量部に対するシラノール縮合触媒の含有量が5重量部を超えると、もはや硬化促進効果は向上しないにもかかわらずコスト高となる。

【0049】第1発明ないし第5発明による室温硬化性組成物には、上述した必須成分以外に、本発明の課題達成を阻害しない範囲で必要に応じて、引張り物性などを向上させるための物性調整剤、脱水剤、無機充填剤、可塑剤（軟化剤）、着色剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤、トルエンやアルコールのような有機溶剤等の各種添加剤の1種もしくは2種以上が含有されていても良い。

【0050】上記物性調整剤としては、特に限定されるものではないが、例えば、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン等のアミノシラン類； γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のメルカプトシラン類； γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等のエポキシシラン類等の各種シランカップリング剤が挙げられ、これらの1種もしくは2種以上が好適に用いられる。

【0051】又、上記脱水剤としては、特に限定されるものではないが、例えば、ビニルトリメトキシシラン等のビニルシラン類が挙げられ、これらの1種もしくは2種以上が好適に用いられる。

【0052】第1発明ないし第5発明の室温硬化性組成物において用いられる前記ポリエーテル系重合体は、水分により硬化反応が進行する。よって、室温硬化性組成物中の微量水分により貯蔵中に室温硬化性組成物が増粘もしくはゲル化するのを防止するため、ポリエーテル系重合体100重量部に対し上記脱水剤1～5重量部を含有させることが好ましい。

【0053】上記無機充填剤としては、特に限定されるものではないが、例えば、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、含水珪酸、無水珪酸、珪酸カルシウム、シリカ、クレー、タルク等が挙げられ、これらの1種もしくは2種以上が好適に用いられる。

【0054】上記可塑剤（軟化剤）としては、特に限定されるものではないが、例えば、磷酸トリブチル、磷酸トリクレジル等の磷酸エステル類；フタル酸ジブチル、フタル酸2-エチルヘキシル等のフタル酸エステル類；グリセリンモノオレイン酸エステル等の脂肪酸一塩基酸エステル類；アジピン酸ジブチル、アジピン酸ジオクチル等の脂肪酸二塩基酸エステル類；ポリプロピレングリコール等のグリコール類等が挙げられ、これらの1種もしくは2種以上が好適に用いられる。

【0055】上記着色剤としては、特に限定されるものではないが、例えば、カーボンブラック、酸化チタン、弁柄等が挙げられ、これらの1種もしくは2種以上が好適に用いられる。

【0056】上記酸化防止剤としては、特に限定されるものではないが、例えば、ヒンダードアミン系酸化防止剤やヒンダードフェノール系酸化防止剤等が挙げられ、これらの1種もしくは2種以上が好適に用いられる。

【0057】第1発明ないし第5発明の室温硬化性組成物の製造方法は、特別なものではなく、所定量の各成分を秤量し、ミキサーやニーダー等の混合機で予備混合を行った後、減圧下で常温脱水もしくは加熱脱水を行い、次いで、例えば三本ロール等を用いて均一に混練することにより所望の室温硬化性組成物を得ることが出来る。

【0058】（作用）第1発明の室温硬化性組成物は、主鎖が本質的にポリエーテルであって、少なくとも一つの末端に架橋可能な加水分解性シリル基を有し、数平均分子量が特定の範囲にあるポリエーテル系重合体を主成分とし、一分子中に2個以上のアミノ基を有し、融点が特定の範囲にあるアミン化合物の特定量を含有してなるので、硬化物は優れた耐候性と物性を発揮すると共に、その表面は適度の親水性を有する。従って、硬化物表面に経時的な汚染を発生することが少なく、且つ、優れた物性を有するシーリング材等を得るに適する。

【0059】又、第2発明の室温硬化性組成物は、上記ポリエーテル系重合体を主成分とし、重合度が特定の範囲にあるポリグリセリンの脂肪酸エステルの特定量を含有してなるので、硬化物は優れた耐候性と物性を発揮すると共に、その表面は適度の親水性を有する。従って、硬化物表面に経時的な汚染を発生することが少なく、且つ、優れた物性を有するシーリング材等を得るに適する。

【0060】更に、第3発明の室温硬化性組成物は、上記ポリエーテル系重合体を主成分とし、融点が特定の範囲にある非イオン性界面活性剤の特定量を含有してなるので、硬化物は優れた耐候性と物性を発揮すると共に、その表面は適度の親水性を有する。従って、硬化物表面に経時的な汚染を発生することが少なく、且つ、優れた物性を有するシーリング材等を得るに適する。

【0061】更に、第4発明の室温硬化性組成物は、(メタ)アクリル酸エステル系重合体が添加されているので、硬化物の耐候性が向上する。これにより表面の光劣化が抑えられ表面の微細なひび割れがおきにくくなる。そのため、汚れの付着する面積の増加が抑えられ防汚性が向上する。

【0062】更に、第5発明の室温硬化性組成物は、平均粒径 $10\mu\text{m} \sim 80\mu\text{m}$ の艶消剤が添加されているので、いわゆる「てかり」が発生せず適度な光沢度を持たせることができる。

【0063】

【発明の実施の形態】本発明を更に詳しく説明するため以下に実施例を挙げるが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、実施例中の「部」は「重量部」を意味する。

【0064】(実施例1)

(1) 室温硬化性組成物の調製

ポリエーテル系重合体として商品名「MSポリマーS203」(数平均分子量 $10000 \sim 20000$ 、鐘淵化学工業社製)100部、アミン化合物として $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ (融点 48°C)2部、炭酸カルシウム(商品名「CCR」、白石工業社製)100部、酸化チタン(商品名「タイベークCR-90」、石原産業社製)20部及びポリプロピレングリコール(商品名「エクセノール3020」、旭硝子社製)60部を密封した攪拌機で均一に攪拌混合した後、減圧下で $110^\circ\text{C} \sim 2$ 時間加熱脱水した。次いで、 30°C まで冷却した後、ビニルメトキシシラン3部、アミノエチルアミノプロピルトリメトキシシラン2部及びシランール縮合触媒としてジブチル錫ジラウレート2部を添加し、均一に攪拌混合して室温硬化性組成物を得た。

【0065】(2) 評価

上記で得られた室温硬化性組成物の性能(表面汚染性、伸び率)を以下の方法で評価した。その結果は表2に示す通りであった。

【0066】表面汚染性: 室温硬化性組成物をシート状に硬化させた後、南面 30° 度角で屋外暴露し、初期エルスター(L値)に対する屋外暴露3ヶ月後のL値の低下度を測定し、下記表1に示す判定基準に従って表面汚染性を評価した。

【0067】

【表1】

(判定基準)

判定	L値低下度
○	10以下
△	10～15
×	15以上

【0068】伸び率: 室温硬化性組成物をシート状に硬化させた後、3号ダンベルに打ち抜いて測定用試験片を作製した。次いで、「JISK-6301「加硫ゴム物理試験方法」に準拠し、測定用試験片の引張試験を行い、破断時の伸び率(%)を求めた。

【0069】(実施例2) 室温硬化性組成物の調製において、「MSポリマーS203」100部に対するアミン化合物 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ の含有量を5部としたこと以外は実施例1と同様にして室温硬化性組成物を得た。

【0070】(実施例3) 室温硬化性組成物の調製において、「MSポリマーS203」100部に対し、アミン化合物の代わりに、脂肪酸エステルとしてジグリセリンステアレート(商品名「リケマールS-71-D」、理研ビタミン社製)2部を用いたこと以外は実施例1と同様にして室温硬化性組成物を得た。

【0071】(実施例4) 室温硬化性組成物の調製において、「MSポリマーS203」100部に対する「リケマールS-71-D」の含有量を5部としたこと以外は実施例3と同様にして室温硬化性組成物を得た。

【0072】(実施例5) 室温硬化性組成物の調製において、「MSポリマーS203」100部に対し、「リケマールS-71-D」の代わりに、脂肪酸エステルとしてジグリセリンモノステアレート(商品名「リケマールDS-100A」、理研ビタミン社製)2部を用いたこと以外は実施例3と同様にして室温硬化性組成物を得た。

【0073】(実施例6) 室温硬化性組成物の調製において、「MSポリマーS203」100部に対する「リケマールDS-100A」の含有量を5部としたこと以外は実施例5と同様にして室温硬化性組成物を得た。

【0074】(実施例7) 室温硬化性組成物の調製において、「MSポリマーS203」100部に対し、アミン化合物の代わりに、非イオン性界面活性剤としてソルビタンスステアレート(商品名「リケマールS-300W」、理研ビタミン社製)2部を用いたこと以外は実施例1と同様にして室温硬化性組成物を得た。

【0075】(実施例8)室温硬化性組成物の調製において、「MSポリマーS203」100部に対する「リケマールS-300W」の含有量を5部としたこと以外は実施例7と同様にして室温硬化性組成物を得た。

【0076】(実施例9)室温硬化性組成物の調製において、「MSポリマーS203」100部に対し、「リケマールS-300W」の代わりに、非イオン性界面活性剤としてグリセリンモノステアレート(商品名「リケマールS-100」、理研ビタミン社製)2部を用いたこと以外は実施例7と同様にして室温硬化性組成物を得た。

【0077】(比較例1)室温硬化性組成物の調製において、「MSポリマーS203」100部に対し、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ の代わりに、ア

ミン化合物として $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}_2$ 2部を添加したこと以外は実施例1と同様にして室温硬化性組成物を得た。

【0078】(比較例2)室温硬化性組成物の調製において、アミン化合物、脂肪酸エステル、非イオン性界面活性剤のいずれについても含有させなかったこと以外は実施例1、実施例3、又は実施例7と同様にして室温硬化性組成物を得た。

【0079】実施例2～9、及び、比較例1、2で得られた9種類の室温硬化性組成物の性能を実施例1と同様にして評価した。その結果は表2に示す通りであった。

【0080】

【表2】

(配合単位：重量部)

	実 施 例	比 較 例								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
MSポリマー S203	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$	2	5	-	-	-	-	-	-	-	-
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}_2$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2
リケマール S-71-D	-	-	2	5	-	-	-	-	-	-
リケマール DS-100A	-	-	-	-	2	5	-	-	-	-
リケマール S-300W	-	-	-	-	-	-	2	5	-	-
リケマール S-100	-	-	-	-	-	-	-	-	2	-
炭酸カルシウム (CCR)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
酸化チタン (タイペック CR-90)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
ポリプロピレングリコール (エクセノール3020)	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
ビニルメトキシシラン	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
アミノエチルアミノプロピルトリメトキシシラン	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
ジブチルジラウレート	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
表面汚染性	○	○	○	×	○	○	○	○	○	×
伸び率 (%)	820	830	820	830	810	820	800	820	830	800

(注1) MSポリマー S203：ポリエーテル系重合体 (数平均分子量1万～2万、触媒化学工業社製)

(注2) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ ：融点48℃

(注3) リケマール S-71-D：ジグリセリンステアレート (昭和ビタミン社製)

(注4) リケマール DS-100A：ジグリセリンモノステアレート (昭和ビタミン社製)

(注5) リケマール S-300W：ソルビタンステアレート (昭和ビタミン社製)

(注6) リケマール S-100：グリセリンモノステアレート (昭和ビタミン社製)

(注1) MSポリマー S203: ポリエーテル基重合体 (数平均分子量1万~2万、細粒化学工業社製)

(注2) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$: 融点48℃

(注3) リケマール S-71-D: ジグリセリンモノステアレート (理研ビタミン社製)

(注4) リケマール DS-100A: ジグリセリンモノステアレート (理研ビタミン社製)

(注5) リケマール S-300W: ソルビタンモノステアレート (理研ビタミン社製)

(注6) リケマール S-100: グリセリンモノステアレート (理研ビタミン社製)

【0081】表2から明らかなように、本発明による実施例1～9の室温硬化性組成物は、南面30度角の屋外

暴露3ヶ月後においても硬化物表面に汚染を発生することが殆どなく、且つ、硬化物の伸び率も優れていた。

【0082】これに対し、アミン化合物としてモノアミンを含有させた比較例1の室温硬化性組成物は、南面30度角の屋外暴露3ヶ月後において硬化物表面にかなりの汚染が認められ、且つ、硬化物の伸び率もやや劣っていた。

【0083】又、アミン化合物も脂肪酸エステルも非イオン性界面活性剤も含有させなかった比較例2の室温硬化性組成物は、南面30度角の屋外暴露3ヶ月後において硬化物表面に甚だしい汚染が認められ、且つ、硬化物の伸び率もやや劣っていた。

【0084】(実施例10) ポリエーテル系重合体(鐘淵化学工業社製商品名「MSポリマーS-203」)100重量部に対して、ソルビタンステレートを2重量部と、ガラスパール(旭硝子社製商品名「セルスターZ27」)10重量部と、炭酸カルシウム100重量部と、酸化チタン20重量部と、ポリプロピレングリコール60重量部とを加え、密閉した攪拌機により均一に混合し、110℃で2時間減圧しながら加熱して混合物を脱水した後、30℃まで冷却後、さらにビニルメトキシシラン3重量部と、アミノメチルアミノプロピルトリメトキシシラン2重量部と、ジブチル錫ジラウレート2重量部とを混合物に均一に分散させた。得られた混合物を厚さ3mmのシート状に成形硬化させて物性評価を行った。

物性評価

光沢度の評価

60°鏡面光沢をJIS Z 8741に準拠して測定した。

【0085】(実施例11) ソルビタンステレートを5重量部とした以外は、実施例1と同様にして室温硬化性組成物を調整した。

【0086】(実施例12) ソルビタンステレートに代えて、グリセリンモノステアレート2重量部を加えたこと以外は、実施例1と同様にして室温硬化性組成物を調整した。

【0087】(実施例13) ガラスパールの添加量を15重量部に変更した以外は、実施例1と同様にして室温硬化性組成物を調整した。

【0088】(比較例3) ソルビタンステレートを加えなかったこと以外は実施例1と同様にして室温硬化性組成物を調整した。

【0089】(比較例4) ガラスパールを加えなかったこと以外は、実施例1と同様にして室温硬化性組成物を調整した。実施例10～13および比較例3～4により調整した室温硬化性組成物の配合割合と物性評価結果を表3に示した。

【0090】

【表3】

(配合単位：重量部)

		実 施 例				比 較 例	
		10	11	12	13	3	4
室温硬化性組成物の配合組成	MSポリマー S203	100	100	100	100	100	100
	ガラスバルーン (セルスターZ27)	10	10	10	15	10	—
	リケマール S-300W	2	5	—	2	—	2
	リケマール S-100	—	—	2	—	—	—
	炭酸カルシウム (CCR)	100	100	100	100	100	100
	酸化チタン (タイベーク CR-90)	20	20	20	20	20	20
	ポリプロピレングリコール (エクセノール3020)	60	60	60	60	60	60
	ビニルメトキシシラン	3	3	3	3	3	3
	アミノエチルアミノプロピルトリメトキシシラン	2	2	2	2	2	2
	ジブチル錫ジラウレート	2	2	2	2	2	2
評価	表面汚染性	○	○	○	○	○	○
	伸び率 (%)	800	810	800	780	800	850
	光沢度 (%)	12	13	15	10	14	30
	光沢度官能評価	○	○	○	○	○	×

(注1) MSポリマー S203：ポリエーテル系重合体 (数平均分子量1万～2万、鐘淵化学工業社製)

(注2) リケマール S-300W：ソルビタンスステアレート (理研ビタミン社製)

(注3) リケマール S-100：グリセリンモノステアレート (理研ビタミン社製)

【0091】表3から明かなように、本発明による実施例8～12の室温硬化性組成物は、南面30度角の屋外暴露3ヶ月後においても硬化物表面に汚染を発生することが殆どなく、且つ、硬化物の伸び率、光沢度とも優れていた。

【0092】これに対し、ガラスバルーンを含有させなかった比較例3～4の室温硬化性組成物は、光沢度が著しく劣っていた。

【0093】(参考例)

(メタ) アクリル酸エステル系重合体の合成

(メタ) アクリル酸エステル系重合体に相当する(メタ) アクリル酸アルキルエステル共重合体を以下の方法にしたがって合成した。温度計、冷却管、滴下ロートを取り付けた2リットルのセパラブルフラスコに、トルエン200gを仕込み、窒素バージしながら攪拌し、オイルバスにより80℃まで昇温した後、アゾビスシクロヘキサンカルボニトリル2gをトルエン10gに溶解した溶液を添加し、次いで、アクリル酸-n-ブチル150g、メタクリル酸メチル330g、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン20g、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン25gの混合液を2時間かけて滴下して重合を行った。滴下終了後3時間経過してか

らアゾビスシクロヘキサンカルボニトリル2gを、トルエン10gに溶解した溶液を再び添加して2時間加熱攪拌を続け重合させ、固形分70.2%の架橋可能な加水分解性のシリル基を有するアクリル系共重合体の溶液を得た。得られた架橋可能な加水分解性のシリル基を有するアクリル系共重合体のゲルパーニエーションクロマトグラフィー(GPC)によるスチレン換算分子量は、数平均分子量で5300であり重量平均分子量で9900であった。

【0094】(実施例14) ポリエーテル系重合体(鐘淵化学工業社製商品名「MSポリマーS-203」) 80重量部と、(メタ) アクリル酸エステル共重合体20重量部と、ソルビタンスステアレート2重量部と、炭酸カルシウム100重量部と、酸化チタン20重量部と、ポリプロピレングリコール60重量部とを加え、密閉した攪拌機により均一に混合し、110℃で2時間減圧しながら加熱して混合物を脱水した後、30℃まで冷却後、さらにビニルメトキシシラン3重量部と、アミノメチルアミノプロピルトリメトキシシラン2重量部と、ジブチル錫ジラウレート2重量部とを混合物に均一に分散させた。得られた混合物を厚さ3mmのシート状に成形硬化させて物性評価を行った。

【0095】(実施例15) ソルビタンステレートを5重量部とした以外は、実施例1と同様にして室温硬化性組成物を調整した。

【0096】(実施例16) ソルビタンステレートに代えて、グリセリンモノステアレート2重量部加えたこと以外は、実施例1と同様にして室温硬化性組成物を調整した。

【0097】(比較例5) ソルビタンステレートを加えなかったこと以外は実施例1と同様にして室温硬化性組成物を調整した。

【0098】(比較例6) (メタ) アクリル酸エステル系重合体を加えなかったこと以外は実施例1と同様にして室温硬化性組成物を調整した。

【0099】(比較例7) ソルビタンステレートを5重量部とし、(メタ) アクリル酸エステル系重合体を加えなかったこと以外は実施例1と同様にして室温硬化性組成物を調整した。

【0100】(比較例8) ソルビタンステレートに代えて、グリセリンモノステアレート2重量部加え、(メタ) アクリル酸エステル系重合体を加えなかったこと以外は実施例1と同様にして室温硬化性組成物を調整した。実施例14～16および比較例5～8により調整した室温硬化性組成物の配合割合と物性評価結果を表4に示した。

【0101】

【表4】

(配合単位; 重量部)

		実 施 例			比 較 例			
		14	15	16	5	6	7	8
室 温 硬 化 性 組 成 物 の 配 合 組 成	MSポリマー S203	80	80	80	80	100	100	100
	(メタ) アクリル酸エステル	20	20	20	20	20	20	20
	リケマール S-300W	2	5	—	—	2	5	2
	リケマール S-100	—	—	2	—	—	—	—
	炭酸カルシウム (CCR)	100	100	100	100	100	100	100
	酸化チタン (タイバーク CR-90)	20	20	20	20	20	20	20
	ポリプロピレングリコール (エクセノール3020)	60	60	60	60	60	60	60
	ビニルメトキシシラン	3	3	3	3	3	3	3
	アミノエチルアミノプロピルトリメトキシシラン	2	2	2	2	2	2	2
	ジブチル錫ジラウレート	2	2	2	2	2	2	2
評 価	表面汚染性	○	○	○	×	○	○	○
	伸び率 (%)	800	820	830	810	800	820	830
	耐久性	○	○	○	○	×	×	×

(注1) MSポリマー S203: ポリエーテル系重合体 (数平均分子量1万～2万、鐘淵化学工業社製)

(注2) リケマール S-300W: ソルビタンステレート (理研ビタミン社製)

(注3) リケマール S-100: グリセリンモノステアレート (理研ビタミン社製)

【0102】表4から明らかなように、本発明による実施例14～16の室温硬化性組成物は、南面30度角の屋外暴露3ヶ月後においても硬化物表面に汚染を発生することが殆どなく、且つ、硬化物の伸び率が優れていた。

【0103】これに対し、(メタ) アクリル酸エステル系重合体を含有させなかった比較例5～8の室温硬化性組成物は、南面30度角の屋外暴露3ヶ月後において硬化物表面耐久性が劣っていた。

【0104】

【発明の効果】以上述べたように、請求項1ないし請求項4の室温硬化性組成物は、表面保護剤を用いることなく、硬化物表面に経時的な汚染を発生することが少なく、且つ、硬化後は優れた物性を発揮するので、シーリング材や接着剤等として各種用途に好適に用いられる。請求項5の室温硬化性組成物によれば、つや消し塗料を塗工することなく適度につやがでた状態(いわゆる「てかり」が出ない状態)とすることができ、安物感を与えない接着剤を得ることができる。